

- (19) Japan Patent Office (JP)
(11) Publication of Examined Utility Model Application
(12) Utility Model Publication (Y2) No. 1993-7488
(24) (44) Publication Date: February 25, 1993
(Total pages: 4)
-

- (54) Title: Fuel Vapor Capture Device
(21) Utility Model Application No. 1986-148924
(22) Application Date: September 30, 1986
(55) Unexamined Utility Model Publication No.: 1988-57351
(43) Publication Date of Unexamined Utility Model Application:
April 16, 1988

(72) Creator of the device: Koichi KUNO, c/o Nissan Motor Company
(72) Creator of the device: Mikio KAWAI, c/o Nissan Motor Company
(72) Creator of the device: Hisao HIROTA, c/o Nissan Motor Company
(71) Applicant: Nissan Motor Company
(74) Attorney: Akihide UESUGI et al.
Examiner: Hiromichi HIRASE
(56) Reference Document: Unexamined Utility Model Publication No.
1987-38468 (JP, U)

Utility Model Claim

A fuel vapor capture device internally comprising an adsorbent that contains a porous material composed of at least one member selected from the group of activated carbon and alumina; the adsorbent also containing at least one heat-storage material selected from the group of sodium thiosulfate pentahydrate, sodium acetate octahydrate and sodium borate decahydrate filled in some of the pores of the porous material.

Detailed Explanation of the Device

Industrial Applicability

The device relates to a fuel vapor capture device (canister) for capturing the gasoline vapor that is generated while introducing gasoline into a gasoline tank.

Background of the Art

Generally, 100 g to 150 g of gasoline vapor is generated in each 1 to 2 minutes of introducing gasoline into an automobile gasoline tank. In order to adsorb the thus-generated gasoline, a fuel vapor capture device (canister) is used.

A prior art canister comprises, as shown in Fig. 4 ([sic] for Fig. 3), activated carbon 1, a container 2, a filter 3, a

gasoline vapor inlet 4 from a gasoline tank, a gasoline vapor outlet 5 leading to an engine, and an air releasing opening 6, wherein gasoline vapor is absorbed by the activated carbon 1.

Problem to Be Solved by the Device

However, in such a prior art fuel vapor capture device that uses conventional activated carbon as the adsorbent, because the adsorbed heat is released by natural radiation, the temperature of the activated carbon is increased to 100°C or higher by the adsorbed heat of the gasoline vapor (150 Kcal/kg), reducing the adsorption capability of the activated carbon to about 1/4. This makes it necessary to use 4 L to 5 L of activated carbon to adsorb 100 g to 150 g of gasoline vapor, in consideration of the safety factor with regard to deterioration of the activated carbon during use. This increases the size of the fuel vapor capture device, which causes problems in that it not only restricts the design variations of the automobile to which the fuel vapor capture device is mounted but also increases costs.

Means for Solving the Problem

The device is made in view of the problems of the prior art technique as described above. The present fuel vapor capture device internally comprises an adsorbent that contains a porous material composed of at least one member selected from the group of activated carbon and alumina, and at least one heat-storage material selected from the group of sodium thiosulfate pentahydrate, sodium acetate octahydrate and sodium borate decahydrate inserted into some of the pores of the porous material. The fuel vapor capture device solves the above problems by using a heat-storage material so as to absorb the heat that is generated when the gasoline vapor is adsorbed by the porous material.

Hereunder, the fuel vapor capture device is referred to as a canister.

In this device, a porous material composed of at least one member selected from the group of activated carbon and alumina is used as the porous material.

Examples of heat-storage materials include latent heat storage materials, sensible heat storage materials, and chemical heat storage materials. A latent heat storage material, which absorbs or releases heat only using heat at a predetermined temperature, is preferably employed as the heat-storage material for the cooling medium of the canister.

The type of latent heat storage material is suitably selected depending on the temperature at which the storage

material is used. In this device, a heat-storage material that functions at temperatures from 50°C to 70°C is preferable in order to avoid the temperature effect of the outside environment in which the canister is used, and to facilitate the adsorbent ability of the activated carbon. Table 1 shows examples of heat-storage materials that can be used at 50°C to 70°C.

Table 1

Substance Name	Melting Point (°C)	Thermal Storage Capacity (cal/g)	Thermal Storage Capacity (cal/cc)
Sodium Thiosulfate Pentahydrate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	48.5	48	82
Sodium Acetate Octahydrate ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	58	60	87
Sodium Borate Decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	69	50	87

It was confirmed that, by using at least one of the above heat-storage materials, the volume of the canister can be reduced to 1/2 to 2/3 that of a canister that does not use any of the above heat-storage materials. The effects are explained in detail below.

Gasoline generates adsorption heat of about 150 kcal/kg. In other words, when 150 g of gasoline vapor is condensed in activated carbon, about 23 kcal of heat Q is generated.

Assuming that the bulk specific gravity ρ of activated carbon is 0.38 g/cc, the specific heat C_p of activated carbon is 0.16 kcal/kg·°C, and the volume of the canister is 4 L, the temperature t of the canister can be obtained by the following formula.

$$Q = C_p \cdot \rho \cdot V(t - t_0), \text{ wherein } t_0 \text{ is the initial temperature.}$$

Because the 23 kcal of heat generation by condensing the gasoline is completed within the short time of 1 to 2 minutes,

the release of heat to the outside can be neglected.

Accordingly, the temperature rise in the canister is $t-t_0=95^{\circ}\text{C}$; therefore, when the outside temperature t_0 is 25°C , the temperature of the canister t becomes 120°C .

Fig. 1 shows the relative values of the saturated adsorption and breakthrough adsorption of the activated carbon for each temperature at which gasoline was adsorbed. Fig. 1 indicates that the breakthrough adsorption per unit quantity of activated carbon at 70°C and 50°C was respectively from 2 to 2.5 times that of the adsorption conducted at 120°C . Accordingly, the amount of activated carbon can be reduced to $1/2$ to $1/2.5$ by controlling the adsorption temperature within the range of 70°C to 50°C .

The amount of heat-storage material necessary to control the adsorption temperature within the range of 50°C to 70°C can be estimated by the following formulae provided that the adsorption is conducted under the conventional conditions, as described above, wherein 4 L of activated carbon is used to adsorb 150 g of gasoline vapor.

$$Q = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \cdot V_0 (t-t_0) + Q_c$$

α : Canister volume ratio = V/V_0

Canister volume when the heat-storage material is used/Canister volume when the heat-storage material is not used

When t is 50°C , $\alpha: 1/2.5 \rightarrow Q_c \approx 20 \text{ kcal}$

When t is 70°C , $\alpha: 1/2 \rightarrow Q_c \approx 17 \text{ kcal}$

Because the thermal capacity of the heat-storage material is 82 to 87 kcal/L, the above-described cooling effects can be sufficiently attained by using 240 to 200 cc of heat-storage material.

Accordingly, by using the heat-storage material of this device, the volume of the canister becomes:

$$4 \times (1/2 \text{ to } 1/2.5) + (0.24 \text{ to } 0.20) \approx 1.9 \text{ to } 2.3 \text{ L.}$$

This indicates that the canister can sufficiently

achieves the effects, even taking the volume of the container of the heat-storage material in consideration, with the size of 1/2 to 2/3 that of used in a conventional technique.

In this device, the heat-storage material can be placed in the canister by the following procedures:

(1) Using activated carbon and/or alumina as a porous material, inserting a heat-storage material into some of the pores in the porous material, and placing the activated carbon containing the heat-storage material in a canister as an adsorbent; or

(2) Inserting a heat-storage material into alumina, activated carbon or a like porous material, and placing a mixture of the porous material containing the heat-storage material and activated carbon for adsorbing gasoline into a canister. In this case, the porous material containing the heat-storage material may be covered with a synthetic resin such as polypropylene. A plurality of holes may be formed in the resin cover so as to achieve the desired adsorption operation.

Either of these procedures will be effective in reducing the volume of the canister described above.

Example 1

Aqueous solutions of sodium thiosulfate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodium acetate octahydrate ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) and sodium borate decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) were prepared as heat-storage materials. Activated carbon having a pore volume of 0.35 mL/mL as a porous material was dipped into each aqueous solution and then dried, obtaining three types of heat-storage-material-containing activated carbon adsorbents wherein 150 g of heat-storage material was adsorbed in one liter of activated carbon. Fig. 2 shows an enlarged cross-sectional view of a particle thus obtained. It was confirmed that the heat-storage material 10 was adsorbed by pores 12 of activated carbon particles 11 as shown in Fig. 2.

2.6 L of each heat-storage-material-containing activated carbon thus prepared was placed in a canister as shown in Fig. 3 to obtain the canister of the present device. When gasoline vapor was passed through each canister at 75 g/min, the breakthrough adsorption became 270 g (when $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was used), 247 g (when $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ was used), and 235 g (when $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was used). In contrast, the breakthrough adsorption measured

under the same conditions using a 4-L canister without using any heat-storage material was 245 g. It was confirmed that the canister of the present device containing 2.6 L of heat-storage-material-containing activated carbon has a capacity that is equal to or better than that of a conventional 4-L canister.

Example 2

The same procedure as in Example 1 was conducted except that alumina (with the volume of pores having a diameter of 1,000 Å or less being 0.6 mL/mL) was used instead of activated carbon as the porous material, so that adsorption of each of the heat-storage materials was caused in the amount of 1 g/g (alumina). The heat-storage-material-filled alumina (400 mL) thus prepared was mixed with 2.0 L of activated carbon, and the mixture was placed in a canister in the same manner as in Example 1. It was confirmed that the resulting canister exhibited excellent effects similar to those obtained in Example 1.

Effects of the Present Device

As described above, the present fuel vapor capture device internally comprises an adsorbent that contains a porous material composed of at least one member selected from the group of activated carbon and alumina, and at least one heat-storage material selected from the group of sodium thiosulfate pentahydrate, sodium acetate octahydrate and sodium borate decahydrate inserted into some of the pores of the porous material. This makes it possible to greatly reduce the volume of the fuel vapor capture device, and increases the design variations available to automobiles to which the fuel vapor capture device is mounted.

Brief Explanation of the Drawings

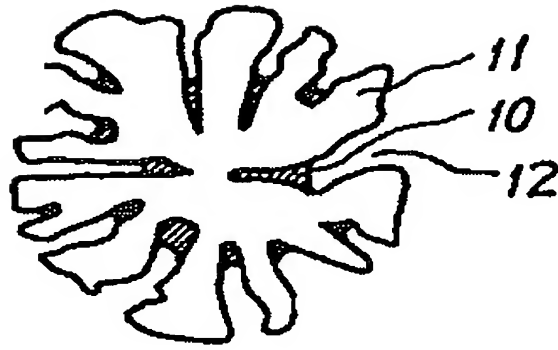
Fig. 1 is a graph that shows the relative changes in the saturated adsorption and breakthrough adsorption of the activated carbon at predetermined temperatures.

Fig. 2 is an enlarged cross-sectional view of the present heat-storage-material-containing activated carbon.

Fig. 3 is a cross-sectional view of a conventional fuel vapor capture device (canister).

1....activated carbon, 2....container, 3....filter,
4....gasoline vapor inlet, 5....gasoline vapor outlet,
6....air release opening, 10....heat-storage material,
11....porous material, 12....pore.

Fig. 2



Relative Values of Saturated Adsorption and Breakthrough Adsorption

Fig. 1

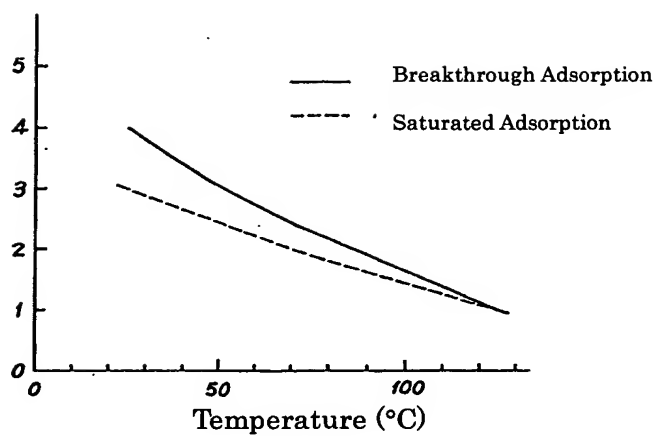
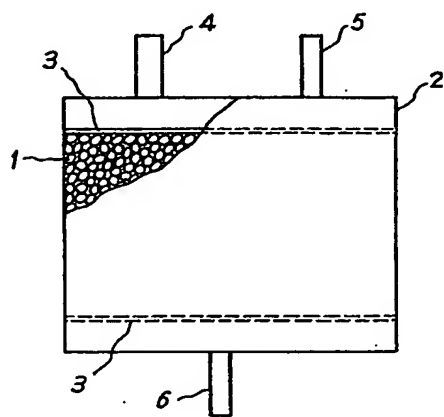


Fig. 3



⑫ 実用新案公報(Y2)

平5-7488

⑤ Int. Cl.⁵
F 02 M 25/08識別記号
3 1 1 D庁内整理番号
7114-3G

⑭ 公告 平成5年(1993)2月25日

(全4頁)

⑬ 考案の名称 蒸発燃料捕集装置

⑮ 実 願 昭61-148924

⑯ 公 開 昭63-57351

⑰ 出 願 昭61(1986)9月30日

⑱ 昭63(1988)4月16日

⑲ 考 案 者 久 野 耕 一 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内
⑲ 考 案 者 川 合 幹 夫 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内
⑲ 考 案 者 広 田 寿 男 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内
⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
⑲ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名
審 査 官 平 瀬 博 通
⑲ 参 考 文 献 実開 昭62-38468(JP, U)

1

⑮ 実用新案登録請求の範囲

活性炭およびアルミナの一種以上からなる多孔質体と、該多孔質体の細孔の一部に、チオ硫酸ナトリウム・5水塩、酢酸ナトリウム・8水塩およびホウ酸ナトリウム・10水塩の中から選ばれた少なくとも一種以上の蓄熱材が充填された吸着剤を内部に有することを特徴とする蒸発燃料捕集装置。

考案の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この考案はガソリントankへのガソリン給油時に発生するガソリン蒸気を吸着する蒸発燃料捕集装置(キャニスター)に関するものである。

(従来の技術)

一般に、自動車用ガソリントankへガソリンを給油する際には1~2分間に100~150gの蒸発ガソリンが発生する。この発生するガソリンを吸着するために蒸発燃料捕集装置(キャニスター)が使用されている。

従来のキャニスターは第4図に示しているように活性炭1、容器2、フィルター3、ガソリントankからのガソリン蒸気流入口4、エンジンへの

2

ガソリン蒸気排出口5および大気開放口6から構成されており、活性炭1によりガソリン蒸気を吸着している。

(考案が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような従来の活性炭を吸着剤として使用している蒸発燃料捕集装置にあつては、自然放熱により吸着熱を逃がしているために、ガソリン蒸気の吸着熱150(Kcal/kg)により活性炭の温度が100℃以上に上昇し、活性炭の吸着能力を約1/4に減少している。このため、使用中の活性炭の劣化に対する安全率を考慮すると、100~150gのガソリン蒸気を吸着するためには4~5ℓの活性炭を用いる必要があり、大型の蒸発燃料捕集装置となり、該蒸発燃料捕集装置が搭載される自動車のデザインの自由度が制限されるばかりか、コストを高めることになるという問題点があつた。

(問題点を解決するための手段)

この考案は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、蒸発燃料捕集装置内部に、活性炭およびアルミナの一種以上からなる多孔質体と、該多孔質体の細孔の一部に、チオ硫酸ナトリ

ウム・5水塩、酢酸ナトリウム・8水塩およびホウ酸ナトリウム・10水塩の中から選ばれた少なくとも一種以上の蓄熱材が充填された吸着剤を入れ、多孔質体のガソリン蒸気吸着時の発熱を蓄熱材により吸収することにより、上記問題点を解決したものである。

以下、蒸発燃料捕集装置のことをキャニスターと呼ぶこととする。

この考案において、多孔質体として活性炭およびアルミナの一種以上から成る多孔質体を使用する。

また、蓄熱材としては潜熱蓄熱材、顕熱蓄熱材および化学蓄熱材があるが、キャニスター冷却用の蓄熱材としては、一定温度において熱のみで発熱、発熱を行う潜熱蓄熱材が好ましい。

潜熱蓄熱材の選定は、必要とされる温度により限定される。この考案においては、キャニスターにおいて使用される外部環境の温度により影響されず、かつ活性炭への吸着剤を促進するため、50～70℃の温度で動作する蓄熱材が好ましい。この温度で用いることのできる蓄熱材としては次の第1表に示す材料を例示することができる。

第 1 表

物質名	融点 (℃)	蓄熱量 (cal/g)	蓄熱量 (cal/cc)
チオ硫酸ナトリウム・5水塩 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	48.5	48	82
酢酸ナトリウム・8水塩 ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	58	60	87
ホウ酸ナトリウム・10水塩 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	69	50	87

この考案においては、上記蓄熱材の少なくとも1種を使用することにより、それを使用しない場合と比較してキャニスターの容量を $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ に減少できることを確めた。次に、この効果について説明する。

ガソリンの吸着熱は約150kcal/kgであり、150gのガソリン蒸気が活性炭に凝縮すると、約23kcalの発熱Qが生じる
活性炭のかさ比重 ρ を0.38g/cc、比熱 C_p を

0.16kcal/kg・℃およびキャニスターの容積を4ℓとすると、キャニスターの温度 t は次式：

$$Q = C_p \cdot \rho \cdot V(t - t_0) \quad t_0: \text{初温度}$$

で与えられる。ガソリン凝縮による23kcalの発熱が1～2分と短時間で生じることから、外部への放熱は無視できる。

これより、キャニスター内の温度上昇は $t - t_0 = 95^\circ\text{C}$ となり、外気温 $t_0 = 25^\circ\text{C}$ では $t = 120^\circ\text{C}$ となる。

第1図に、活性炭のガソリン吸着時の各温度における飽和吸着量および破過吸着量の相対値を示している。この第1図から、120℃での吸着に比較して70℃、50℃での吸着では、単位量の活性炭について、破過吸着量はそれぞれ2～2.5倍となつてい

る。従つて、70～50℃における吸着時の温度を制御することによつて活性炭量を $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{2.5}$

に減ずることができる。

先に述べたように、従来、4ℓの活性炭を用い、150gのガソリン蒸気を吸着させていた条件で、50℃および70℃に温度を制御するために必要とされる蓄熱材の量は次のように見積ることができる：

$$Q = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \cdot V_0(t - t_0) + Q_c$$

$$\alpha: \text{キャニスター容積比} = \frac{V}{V_0}$$

蓄熱材使用時容積
蓄熱材不使用時容積

$$t: 50^\circ\text{C} \text{ のとき、} \alpha: \frac{1}{2.5} \rightarrow Q_c \approx 20\text{kcal}$$

$$t: 70^\circ\text{C} \text{ のとき、} \alpha: \frac{1}{2} \rightarrow Q_c \approx 17\text{kcal}$$

蓄熱材の熱容量が82～87kcal/ℓであるから、240～200ccの蓄熱材により、十分に上記の冷却効果を果たさせることができる。

従つて、この考案における蓄熱材を用いることによりキャニスターの容積は、

$$4 \times \left(\frac{1}{2} \sim \frac{1}{2.5} \right) + (0.24 \sim 0.20) \approx 1.9 \sim 2.3 \text{ ℓ と}$$

なり、蓄熱材の容器を考慮してもキャニスターは $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ の大きさで十分に機能を発揮することができることになる。

この考案においては、上述する蓄熱材をキャニ

5

スター内に入れるには、次の方法で行うことができる。

(1) 多孔質体として活性炭および／またはアルミナの細孔の一部に蓄熱材を充填し、この蓄熱材充填活性炭を吸着剤としてキャニスターに詰める。

(2) アルミナまたは活性炭などの多孔質体に蓄熱材を充填し、この蓄熱材充填多孔質体をガソリン吸着用活性炭と混合した混合物をキャニスター内に詰める。また、この場合、蓄熱材充填多孔質体をポリプロピレンのような合成樹脂で被覆することができる。この被覆樹脂膜には吸着作用を達成するために複数の孔を設けてもよい。

上記いずれの方法においても、上述したキャニスターの容量低減の効果を有する。

(実施例 1)

蓄熱材としてチオ硫酸ナトリウム・5水塩 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、酢酸ナトリウム・8水塩 ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) およびホウ酸ナトリウム・10水塩 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の各水溶液を調製し、これらの水溶液のそれぞれに多孔質体として細孔容積 0.35ml/ml の活性炭を浸漬し、乾燥し、活性炭1ℓ当り150gの蓄熱材を吸着させてこの考案における3種の蓄熱材混入活性炭吸着剤を作った。得られた粒子の拡大断面を第2図に示すように、活性炭粒子11の細孔12に蓄熱剤10が吸着されていることを確めた。

かようにして作った各蓄熱材混入活性炭2.6ℓを、それぞれ第3図に示すと同様のキャニスター内に配置してこの考案のキャニスターを構成した。これらの各キャニスターに75g/分の速度にてガソリン蒸気を通したところ、破過吸着量はそれぞれ270g ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の場合、247g ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の場合) および235g ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の場合) であり、これに対し

6

て蓄熱材を用いない場合の4ℓのキャニスターにおける同一条件での破過吸着量は245gであつた。この考案の上記2.6ℓのキャニスターは従来の4ℓのキャニスターとほぼ同等か、またはそれ以上の性能を示すことを確めた。

(実施例 2)

多孔質体として活性炭の代りにアルミナ (1000\AA 以下の細孔容積 0.6ml/ml) を用いる以外は実施例1に記載すると同様に処理し、各蓄熱材をそれぞれ1g/g (アルミナ) 吸着させた。かようにして作った蓄熱材充填アルミナ400mlを活性炭2.0ℓと混合し、この混合物を実施例1に記載すると同様にして詰めてキャニスターを構成した。実施例1と同様の優れた効果を得た。

(考案の効果)

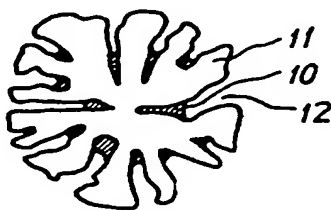
上述するように、この考案は活性炭およびアルミナの一つ以上からなる多孔質体と、該多孔質体の細孔の一部に、チオ硫酸ナトリウム・5水塩、酢酸ナトリウム・8水塩およびホウ酸ナトリウム・10水塩の中から選ばれた少なくとも一種以上の蓄熱材が充填された吸着剤を内部に有する蒸発燃料捕集装置としたので蒸発燃料捕集装置の容量を大幅に低減でき、前記蒸発燃料捕集装置が搭載される車両のデザイン自由度が大幅に増すという効果が得られる。

図面の簡単な説明

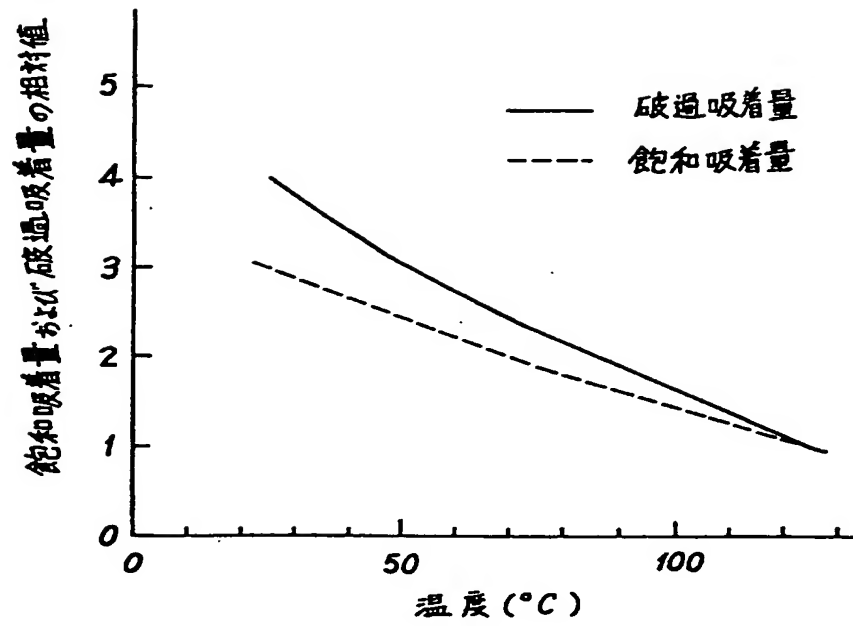
第1図は多孔質体として活性炭の飽和吸着量および破過吸着量の温度における相対的变化を示すグラフ、第2図はこの考案における蓄熱材混入活性炭の拡大断面図、および第3図は従来の蒸発燃料捕集装置 (キャニスター) の断面図である。

1……活性炭、2……容器、3……フィルター、4……ガソリン蒸気流入口、5……ガソリン蒸気排出口、6……大気開放口、10……蓄熱材、11……多孔質体、12……細孔。

第2図



第1図



第3図

